

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302038

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/08	M J H		C 0 8 F 210/08	M J H
C 0 8 J 5/00	C E S		C 0 8 J 5/00	C E S
5/18	C E S		5/18	C E S
C 0 8 L 23/20	L C D		C 0 8 L 23/20	L C D
	L C E			L C E

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-59406	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成9年(1997)3月13日	(72) 発明者	神 山 政 樹 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-57845	(72) 発明者	得 居 伸 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(32) 優先日	平8(1996)3月14日	(72) 発明者	筒 井 俊 之 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プテン-プロピレン系共重合体およびポリブテン-1樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】耐圧性、耐熱性、および成形後の取扱易さに優れ、さらに適度な剛性と低温特性、および埃付着性に優れる成形品を得ることができるブテン-プロピレン系共重合体、ならびにその共重合体を含む樹脂組成物、ならびに該ブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物を用いた樹脂成形体の提供。

【解決手段】プロピレンの含有率、示差走査型熱量計で測定した結晶の融点、引張弾性率、極限粘度[η]およびn-デカン可溶分量が特定の範囲にあるブテン-プロピレン系共重合体、その共重合体を含む組成物、ならびにその共重合体または組成物からなる樹脂成形体。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)プロピレンの含有率が1mol%を超え10mol%未満

* (B) 示差走査型熱量計で測定した結晶の融点(T_m : $^{\circ}\text{C}$)が下記式(1)を満たす

$$150 \geq T_{m1} \geq -1.45 \times C + 123.0 \quad (1)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)

* ※ (C) 引張弾性率Eが、下記式(2)を満たす

$$-80C + 4000 \geq E \geq -80C + 2800 \quad (2)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)

★ (E) n-デカン可溶分量a (重量%)が下記式(3)

(D) 極限粘度 $[\eta]$ が1~5dl/g

★ を満たす

$$\log(a) \leq 0.46 + 0.13 \times C \quad (3)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)であるブテン-1-プロピレン系共重合体。

10 ☆ 【請求項2】前記引張弾性率Eが、下記式(4)：

$$-80C + 3500 \geq E \geq -80C + 2800 \quad (4)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)を満たす請求項1に記載のブテン-1-プロピレン系共重合体。

◆ プロピレン系共重合体を含有するポリブテン-1樹脂組成物。

【請求項3】低温脆化温度が -33°C 以下である請求項1または2に記載のブテン-1-プロピレン系共重合体。

【請求項6】さらに、ブテンの単独重合体を含有する請求項5に記載のポリブテン-1樹脂組成物。

【請求項4】重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比(Mw/Mn)が、3以上10以下である請求項1~3のいずれかに記載のブテン-1-プロピレン系共重合体。

【請求項7】(A)プロピレンの含有率が1mol%を超え10mol%未満

【請求項5】請求項1~4のいずれかに記載のブテン-1-プロピレン系共重合体。

(B) 示差走査型熱量計で測定した結晶の融点(T_m : $^{\circ}\text{C}$)が下記式(1)を満たす

$$150 \geq T_{m1} \geq -1.45 \times C + 123.0 \quad (1)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)

* ※ (C) 引張弾性率Eが、下記式(2)を満たす

$$-80C + 4000 \geq E \geq -80C + 2800 \quad (2)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)

※ (E) n-デカン可溶分量a (重量%)が下記式(3)

(D) 極限粘度 $[\eta]$ が1~5dl/g

※ を満たす

$$\log(a) \leq 0.46 + 0.13 \times C \quad (3)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)である請求項6に記載のポリブテン-1樹脂組成物。

★ た樹脂成形体に関し、特に、耐圧性、耐熱性、および成形後の取扱い易さに優れ、さらに適度な剛性と低温特性、および埃付着性に優れる成形品を得ることができる

【請求項8】請求項1~4のいずれかに記載のブテン-1-プロピレン系共重合体からなる樹脂成形体。

30 ブテン-1-プロピレン系共重合体、ならびにその共重合体を含む樹脂組成物、ならびに該ブテン-1-プロピレン系共重合体またはその組成物を用いた樹脂成形体に関する。

【請求項9】請求項5~7のいずれかに記載のポリブテン-1樹脂組成物からなる樹脂成形体。

【0002】

【請求項10】請求項1~4のいずれかに記載のブテン-1-プロピレン系共重合体からなるパイプ。

【従来の技術】従来より給水、給湯用配管材料としては、亜鉛鍍金鋼管、銅管あるいは鉛管などの金属管が使用されているが、銅管の場合は錆による赤水あるいは黒水の発生、銅管の場合は電蝕によるピンホールの発生あるいは青水の発生などの欠点がある。また、軽量化が困難であり、大口径化も容易ではないという欠点もあり、新しい配管材料が求められていた。すでに一部では錆、電蝕によるピンホールが発生しないポリ塩化ビニル、ポリエチレン、架橋ポリエチレン、ポリブテン-1等からなる合成樹脂管が使用されつつある。しかしながら、ポリ塩化ビニルは軽量化が容易ではなく、衛生面についても問題がある。ポリエチレンは、耐圧性、長期耐久性に劣るとい問題がある。これらの合成樹脂の中で、ポリブテン-1は、耐圧強度、高温($40 \sim 120^{\circ}\text{C}$)での内圧クリープ耐久性、高・低温特性、耐摩耗性等に優れ、可撓性にも優れることから、給水・給湯管として適した特性を示す樹脂の一つである。

【請求項11】請求項5~7のいずれかに記載のポリブテン-1樹脂組成物からなるパイプ。

【請求項12】請求項1~4のいずれかに記載のブテン-1-プロピレン系共重合体と、エチレン-プロピレンランダム共重合体(EPR)、エチレン-ブテン-1-ランダム共重合体(EBR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、エチレン-ブテン-1-ジエンランダム共重合体(EBDM)、スチレン系ブロック共重合体、およびオレフィン系ブロック共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体とを含有するシート用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はブテン-1-プロピレン系共重合体、該共重合体を含有する組成物、ならびに該ブテン-1-プロピレン系共重合体またはその組成物を用い★50

【0003】しかしながら、ポリブテン-1は、耐圧性、可撓性と耐熱性のバランス、および剛性と低温特性のバランスの向上が求められている。さらに、ポリブテン-1は、その溶融物から成形を行うと、物性がゆっくりと変化していき、成形品が安定な物性を示すまでには数日間から十数日を要するという特徴を有し、その取扱いを難しいものにしていた。そこで、成形品の取扱い易さと、剛性等のバランスに優れた樹脂が望まれていた。また、ポリブテン-1は、保管時に成形品、例えば、パイプの表面に埃が付着し易い。そのため、パイプを用いて施工作業を行う前には、表面に付着した埃をエア等を吹き付けて除去する必要がある、施工時の作業性の低下の原因となる問題があった。そこで、適度の剛性および可撓性を保持しながら、作業性の低下の原因となる埃付着性を改善したポリブテン樹脂が望まれていた。

【0004】また、シート用途においても、ポリブテン-1製のシートは耐熱性と柔軟性のバランスに優れ、耐熱止水シート、感電防止用フィルム・シートに好適に用いられる。しかし、従来のポリブテン-1では、パイプと同様に、シートに成形直後から物性が変化するため、得られるシートの巻きロールの締め具合の変化が大きい等の不具合があった。そのため、シート分野においても、成形品の取扱い易さと、剛性等のバランスに優れた樹脂が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の第1の目的は、上述の従来のポリブテン-1における問題を改良し、耐圧性、耐熱性、および成形後の取扱い易さに優れ、さらに適度な剛性と低温特性、および埃付着性に優れる成形品を得ることができるブテン-プロピレン系共重合体、ならびにその共重合体を含む樹脂組成物を提供することにある。

【0006】また、本発明の第2の目的は、耐圧性、耐熱性、および取扱い易さに優れ、さらに適度な剛性と低温特性、および埃付着性に優れる樹脂成形体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記発明の目的を達成するために、ポリブテン-1に含まれるプロピレンの含有率を1mol%を超え、10mol%未満の範囲として、プロピレンとブテンの共重合体とし、その結晶の融点(T_m ℃)が

$$150 \geq T_m \geq -1.45 \times C + 123.0$$

(式中、Cは共重合体中のプロピレンの含有mol%)を満たすブテン-プロピレン系共重合体を提供する。

【0008】また、本発明は、上述のブテン-プロピレン系共重合体であって、重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が、3以上10以下であるブテン-プロピレン系共重合体を提供する。

【0009】また、本発明は、ブテン-プロピレン系共

重合体を含有する組成物を提供する。

【0010】また、本発明は、上述のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物であって、外径と厚みの比が5~20の範囲のパイプに成形された時、23℃におけるパイプ破壊水圧が30kg/cm²G超であるブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物を提供する。

【0011】また、本発明は、上述のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物を含有する樹脂成型品を提供する。

【0012】また、本発明は、上述のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物と、ブテン単独重合体からなるパイプ用組成物を提供する。

【0013】また、本発明は、上述のブテン-プロピレン系共重合体と、エチレン-プロピレンランダム共重合体(EPR)、エチレン-ブテン-1-ランダム共重合体(EBR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、エチレン-ブテン-1-ジエンランダム共重合体(EBDM)、スチレン系ブロック共重合体(SEBS、SBS、SEPS等)、および、オレフィン系ブロック共重合体(エチレン-ブチレントリブロック共重合体等)からなる群より選ばれた少なくともひとつと、を含有するシート用組成物を提供する。

【0014】以下に本発明のブテン-プロピレン系共重合体、該共重合体を含有する組成物、ならびにこれらを用いた樹脂成形体について詳細に説明する。

【0015】本発明のブテン-プロピレン系共重合体は、プロピレンの含有率が1mol%を超え、10mol%未満であり、好ましくは1.2mol%以上9mol%未満、特に好ましくは1.2mol%以上8mol%未満、さらに好ましくは1.5mol%以上8mol%未満である、ブテンとプロピレンの共重合体である。

【0016】本発明のブテン-プロピレン系共重合体の製造は、不活性な反応媒体中で固体触媒微粒子をスラリー状で用いて、気相または液相のブテンとプロピレンを加熱状態で反応させる。反応器中のガス相において、プロピレンとブテンのモル比を0.001~0.1、好ましくは0.002~0.08として行うのが好ましい。

【0017】本発明のブテン-プロピレン系共重合体の製造に際しての反応温度は、通常、約20~200℃、好ましくは約50~180℃、圧力は、通常、常圧~100kg/cm²、好ましくは約2~50kg/cm²に調整される。本発明の共重合体の生成方法においては、生成反応を、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。さらに、反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

【0018】また、本発明のブテン-プロピレン系共重合体は、2種以上のプロピレン比率の異なる共重合体の混合物でもよく、共重合体の特性を損なわない範囲内で少量の他のオレフィンを含んでいてもよい。含んでいてもよいオレフィンを例示すれば、プロピレンおよびブテ

ンの他に、4-メチルペンテン-1、エチレン、ヘキセン、ペンテン、ヘプテン、オクテン等の α -オレフィンを始め種々のオレフィン類が挙げられる。

【0019】本発明のブテン-プロピレン系共重合体は、特定量のプロピレンを含むものであるため、結晶の融点(T_m ℃)が特定の温度範囲を有し、かつ特定の範囲の弾性率を有し、さらにn-デカン可溶分量が特定の範囲にある共重合体である。

【0020】すなわち、本発明のブテン-プロピレン系共重合体は、示差走査型熱量計で測定した結晶の融点 T_m [℃]が、式(1)：

$$150 \geq T_m \geq -1.45 \times C + 123.0 \quad (1)$$

(式中、Cは共重合体中のプロピレンの含有mol%)

さらに好ましくは下記の式(1-1)：

$$150 \geq T_m \geq -1.45 \times C + 123.5 \quad (1-1)$$

特に好ましくは下記の式(1-2)：

$$150 \geq T_m \geq -1.45 \times C + 124.0 \quad (1-2)$$

を満たすものである。本発明において、結晶の融点 T_m *

$$-80C + 4000 \geq E \geq -80C + 2800 \quad (2)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)

※20※好ましくは下記式(2-1)：

$$-80C + 3500 \geq E \geq -80C + 2800 \quad (2-1)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)を満たすものである。引張弾性率Eが上記の範囲内のブテン-プロピレン系共重合体は、パイプに成形して、配管交換や敷設等の作業を行うのに適切な可撓性を持つものである。すなわち、配管交換や敷設時に曲げることができ、かつ、配管敷設後、自重による変形を防止するためのサポートが多すぎない程度の硬度を有するものである。

【0022】また、本発明のブテン-プロピレン系共重合体は、好ましくは、デカリン中の極限粘度が、1~5 30 dl/g、好ましくは1.5~5.0 dl/g、特に好ましくは2.0~5.0 dl/gである。共重合体が上記の範囲内の極限粘度を有するとき、後述するようにパイプに成形して使用したとき、パイプの強度が十分であり、成形性に優れるものである。

【0023】本発明のブテン-プロピレン系共重合体の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n は、3以上10以下、さらに好ましくは3以上9以下、特に好ましくは3以上8以下であることが望ましい。上記の範囲内のブテン-プロピレン系共重合体は、適度な可撓性を持ち、パイプを製造するときの成形性に優れるものである。

【0024】なお、本発明のブテン-プロピレン系共重合体は、該共重合体を含有する組成物としても、用いることができ、ブテン-プロピレン系共重合体を含有する組成物を形成するブテン-プロピレン系共重合体と混合する重合体としては、好ましくはC2以上C20以下の α -オレフィンから選ばれる α -オレフィン単独重合体または共重合体であり、この混合用重合体は、前述のブテン-プロピレン系共重合体と分子量、組成等が異なるブテ★50

* [℃]は、以下の方法で測定して求められるものである。共重合体を200℃で融解プレスして5分間保持した後、室温まで約10℃/minの冷却速度で冷却プレスしてシートを成形する。得られたシートを、1週間室温で放置後、示差走査型熱量計を用いて、20℃から10℃/minで200℃まで昇温したときのI型結晶の融解ピークの頂上の温度を T_m とする。なお、一度 T_m を測定したサンプルは、同様な測定を行っても異なったピークを示すので、 T_m 測定時には必ず新たにサンプルを作成する必要がある。その異なったピークの例としては、 T_m 測定後10分保持した後、200℃から10℃/minで200℃まで降温し、5分間保持後、さらに、10℃/minで200℃まで昇温したときに現れる T_m とは異なり、 T_m より低温側のII型結晶の融解ピークを示すことが出来る。本発明の共重合体は、融点が上記の範囲内であるので、耐熱性が高い。

【0021】本発明のブテン-プロピレン系共重合体は、23℃で測定した引張弾性率Eが、下記式(2)：

★ン-プロピレン系共重合体でもよく、より好ましくはC4以上C20以下の α -オレフィンから選ばれる α -オレフィン単独重合体または共重合体であり、最も好ましくはブテン単独重合体である。その組成物中のブテン-プロピレン系共重合体の含有量は40重量%以上、好ましくは65重量%以上95重量%以下、最も好ましくは70重量%以上90重量%以下である。

【0025】本発明のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物は、外径と厚みの比が5~20、好ましくは10~12の範囲のパイプに成形したとき、23℃におけるパイプ破壊水圧が、30kg/cm²Gを越えるのが好ましい。パイプに成形したときの破壊水圧が30kg/cm²G超であることは、本発明の共重合体またはその組成物が高い耐圧強度を持つことを示している。

【0026】次に、本発明のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物の重合反応に使う好ましい触媒の1例として、以下の製造方法で作られた触媒を開示することができる。用いる触媒としては本願発明の定める物性を満たす重合体を得られれば、チーグラ-型触媒、メタロセン系触媒等いずれでもよいが、チーグラ-型触媒が好ましい。

[A] マグネシウム化合物および周期律表IVB属化合物を接触させることによって形成されるマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分、および[C] シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体を含む有機ケイ素化合物触媒成分、から形成されるオレフィン重合用触媒を例示する事ができる。ここにおける、周期律

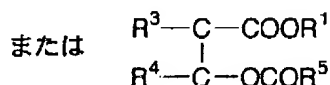
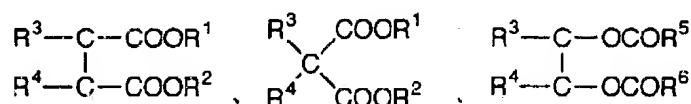
表IVB 属化合物とは、Ti, Zr, Hfを含有する化合物を指す。

【0027】触媒成分〔A〕の例として、チーグラレー型Ti触媒成分の場合は、固体チタン触媒成分〔A〕調製に用いられるチタン化合物としては、例えばTi(O-R)_gX_{4-g} (Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、0 ≤ g ≤ 4)で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、これらの化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などで希釈されていてもよい。

【0028】また、この様なTi触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。ここで、還元性を有するマグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウム・炭素結合あるいはマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述する有機アルミニウム化合物と錯化合物を形成していてもよい。また、これらのマグネシウム化合物は、液体であっても固体であってもよい。

【0029】また、還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、例えば、還元性を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物 *

一般式

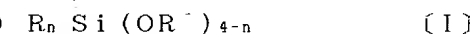


(ここにR¹ は、置換または非置換の炭化水素基、R², R⁵, R⁶ は、水素または置換あるいは非置換の炭化水素基、R³, R⁴ は、水素または置換あるいは非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。またR³ とR⁴ は互いに連結されていてもよい。上記R¹ ~R⁵ の置換の炭化水素基としては、N, O, Sなどの異原子を含むもので、例えばC-O-C, COOR, COOH, OH, SO₃H, -C-N-C-, NH₂ などの基を有するものである。)で表されるものが挙げられる。 ※50

*物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコールなどの化合物と接触させればよい。なお、本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせた混合物であってもよい。

【0030】さらにこの様な、チタン触媒成分〔A〕を調製する際には、電子供与体を用いることが好ましく、このような電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル酸アミド、酸無水物などの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートなどの含窒素電子供与体等を例示することができる。

【0031】また電子供与体として、下記のような一般式〔I〕で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



(式中、RおよびR⁻は炭化水素を含有する基であり、0 < n < 4である)

Rは特に限定されないが例えばメチル、エチル、イソプロピル、フェニル、トリエチル、アルミノプロピル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル等の基を挙げることができ、R, R⁻は同じでも、異なってもよい。

【0032】または、エステルでもよく、例えば、
〔化1〕

※【0033】さらに、他の電子供与体成分としては、R-COOR⁻ (R, R⁻は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基であって、少なくともいづれかが分岐鎖状(脂環状を含む)または環含有鎖状の基である)で示されるモノカルボン酸エステルが挙げられる。又、炭酸エステルを選択することができる。

【0034】これらの電子供与体を担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、チタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめうる化合物を用いることもできる。チタン触媒成分中には、

他の電子供与体を共存させてもよいが、あまり多量に共存させると悪影響を及ぼすので少量に抑えるべきである。

【0035】本発明において、固体チタン触媒成分〔A〕は、上記したようなマグネシウム化合物（もしくは金属マグネシウム）、およびチタン化合物そして好ましくは電子供与体を接触させることにより製造することができる。固体チタン触媒成分〔A〕を製造するには、マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができ10 る。なお、上記の成分は、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

【0036】これらの固体チタン触媒成分〔A〕の製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、あるいはマグネシウム化合物および電子供与体からなる錯化合物とチタン化合物とを液相にて反応させる方法。この反応は、粉碎助剤などの存在下に行なってもよい。また、上記のように反応させ15 る際に、固体状の化合物については、粉碎してもよい。

(2) 還元性を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法。

(3) (2)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(4) (1)あるいは(2)で得られる反応生成物に電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、チタン化合物の存在下に粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方20 法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、粉碎助剤などの存在下に粉碎してもよい。また、マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、チタン化合物の存在下に粉碎した後に、反応助剤で予備処理し、次いで、ハロゲンなどで処理してもよい。なお、反応助剤としては、有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

(6) 前記(1)～(4)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(7) 金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウムおよびハロゲン含有アルコールとの接触反応物を電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

(8) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を電子供与体、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素と反応させる方法。

【0037】上記(1)～(8)に挙げた固体チタン触媒成分

分〔A〕の調製法の中では、触媒調製時において液状のハロゲン化チタンを用いる方法あるいはチタン化合物を用いた後、あるいはチタン化合物を用いる際にハロゲン化炭化水素を用いる方法が好ましい。

【0038】固体チタン触媒成分〔A〕を調製する際に用いられる上述したような各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に限定できないが、例えばマグネシウム化合物1モル当り、電子供与体は約0.01～5モル、好ましくは0.05～2モルの量で、チタン化合物は約0.01～500モル好ましくは0.05～300モルの量で用いられる。

【0039】このようにして得られた固体チタン触媒成分〔A〕は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有している。この固体チタン触媒成分〔A〕において、ハロゲン／チタン（原子比）は約4～200、好ましくは約5～100であり、前記電子供与体／チタン（モル比）は約0.1～10、好ましくは約0.2～約6であり、マグネシウム／チタン（原子比）は約1～100、好ましくは約2～50であることが望ましい。この固体チタン触媒成分〔A〕は市販のハロゲン化マグネシウムと比較すると、結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約50m²/g以上、好ましくは約60～1000m²/g、より好ましくは約100～800m²/gである。そして、この固体チタン触媒成分〔A〕は、上記の成分が一体となって触媒成分を形成しているの25 で、ヘキサン洗浄によって実質的にその組成が変わることがない。

【0040】このような固体チタン触媒成分〔A〕は、単独で使用することもできるが、また、例えばケイ素化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィンなどの無機化合物または有機化合物で希釈して使用することもできる。なお、希釈剤を用いる場合には、上述した比表面積より小さくても、高い触媒活性を示す。

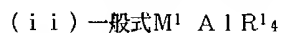
【0041】このような高活性チタン触媒成分の調製法等については、例えば、特開昭50-108385号公報、同50-126590号公報、同51-20297号公報、同51-28189号公報、同51-64586号公報、同51-92885号公報、同51-136625号公報、同52-87489号公報、同52-100596号公報、同52-147688号公報、同52-104593号公報、同53-2580号公報、同53-40093号公報、同53-40094号公報、同53-43094号公報、同55-135102号公報、同55-135103号公報、同55-152710号公報、同56-811号公報、同56-11908号公報、同56-18606号公報、同58-83006号公報、同58-138705号公報、同58-138706号公報、同58-138707号公報、同58-138708号公報、同58-138709号公報、同58-138710号公報、同58-138715号公報、同60-23404号公報、同61-21109号公報、同61-37802号公報、同61-37803号公報などに開示されてい30 る。

11

【0042】有機アルミニウム化合物触媒成分〔B〕としては、少なくとも分子内に1個のアルミニウム-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、例えば、



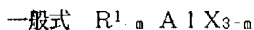
(式中、 R^1 および R^2 は炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 X はハロゲン原子を表わし、 $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、



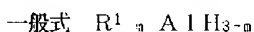
(式中、 M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。



(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)、



(式中、 R^1 は前記と同じ。 X はハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である)、



(式中、 R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)、



(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされる化合物などを挙げることができる。2種以上のアルミニウム化合物が結合したアルキルアルミニウムを用いることもできる。

【0043】有機ケイ素化合物触媒成分〔C〕としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体を構造中に含む有機ケイ素化合物を挙げる事ができる。このような有機ケイ素化合物としては、例えば下記的一般式〔II〕で表わされる化合物が挙げられる。



上記式〔II〕において、 R^1 はシクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体であり、また、〔II〕において、 R^2 、 R^3 は炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基を挙げることができる。また、〔II〕において、 R^1 、 R^2 はアルキル基等で架橋されていてもよい。これらのうちでは R^1 がシクロペンチル基であり、 R^2 がアルキル基またはシクロペンチル基であり、 R^3 がアルキル基、特にメチル基またはエチル基である有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

12

【0044】本発明の重合体の重合方法においては、前記したような触媒の存在下に、オレフィンの重合を行なうが、このような重合(本重合)を行なう前に以下に述べるような予備重合を行なうこともできる。予備重合においては、通常、前記固体チタン触媒成分〔A〕を前記有機アルミニウム化合物触媒成分〔B〕の少なくとも一部と組合せて用いる。この際有機ケイ素化合物触媒成分〔C〕の一部または全部を共存させておくこともできる。予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度の触媒を用いることができる。

【0045】予備重合における固体チタン触媒成分〔A〕の濃度は、後述する不活性化炭化水素媒体1L当り、チタン原子換算で、通常約0.01~200ミリモル、好ましくは約0.05~100ミリモルの範囲とすることが望ましい。有機アルミニウム触媒成分〔B〕の量は、固体チタン触媒成分〔A〕1g当り0.1~500g好ましくは0.3~300gの重合体が生成するような量であればよく、固体チタン触媒成分〔A〕中のチタン原子1モル当り、通常約0.1~100モル、好ましくは約0.5~50モルの量であることが望ましい。予備重合は、不活性化炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行なうことが好ましい。

【0046】この際用いられる不活性化炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらの不活性化炭化水素媒体のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0047】予備重合で使用されるオレフィンは、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても、異なってもよい。このようなオレフィンを予備重合に用いると、炭素数が2~10、好ましくは3~10の α -オレフィンから高結晶性の重合体が得られる。

【0048】予備重合の反応温度は、生成する予備重合体を実質的に不活性化炭化水素媒体中に溶解しないような温度であればよく、通常約-20~+100℃、好ましくは約-20~+80℃、さらに好ましくは0~+40℃の範囲であることが望ましい。なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。このような分子量調節剤は、135℃のデカリン中で測定した予備重合により得られる重合体の極限粘度〔 η 〕が、約0.2dl/g以上、好ましくは約0.5~1.0dl/gになるような量で用いることが望ましい。予備重合は、上記のように、チタン触媒成分〔A〕1g当り約0.1~500g、好ましくは約0.3~3

13

00gの重合体が生成するように行なうことが望ましい。予備重合は回分式あるいは連続式で行なうことができる。

【0049】上記のようにして予備重合を行なった後、あるいは予備重合を行なうことなく、前述した固体チタン触媒成分〔A〕、有機アルミニウム触媒成分〔B〕および有機ケイ素化合物触媒成分〔C〕から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、本発明のブテン-プロピレン系共重合体の本重合を行なうのが好ましい。

【0050】本発明の重合方法においては、前記チタン触媒成分〔A〕は、重合容積1リットル当たりTi原子に換算して、通常は約0.005~0.5ミリモル、好ましくは約0.01~0.5ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウム化合物触媒成分〔B〕は、重合系中のチタン触媒成分〔A〕中のチタン原子1モルに対し、有機アルミニウム化合物触媒成分〔B〕中の金属原子は、通常約1~2000モル、好ましくは約5~500モルとなるような量で用いられる。さらに、有機ケイ素化合物触媒成分〔C〕は、有機アルミニウム化合物触媒成分〔B〕中の金属原子1モル当り有機ケイ素化合物触媒成分〔C〕中のSi原子換算で、通常は0.001~0.5、好ましくは約0.001~0.1モル、特に好ましくは約0.001~0.05モルとなるような量で用いられる。

【0051】以上のようにして得られる本発明の共重合体またはその組成物は、樹脂成型品とすることができ、樹脂成型品は、本発明の共重合体または該共重合体を含有する組成物を単独で用いてもよいが、本発明の物性を損なわない範囲で他の重合体を含有していてもよいし、他の重合体を積極的に含有し、本発明の共重合体またはその組成物とは別の特性としてもよい。本発明のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物には、本発明の物性を損なわない範囲内で通常樹脂成形時に添加して使用される各種の配合剤、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリッ剤、核剤、顔料、染料、滑剤等を添加してもよい。本発明の樹脂成形体の具体例として、パイプとシートを以下に説明するが、本発明の共重合体またはその組成物は、これらの成形品に限定されるものではなく、樹脂板や箱体等の多様な形状の成形品とすることができる。

【0052】パイプの成形方法としては、以下の方法を例示することができる。本発明のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物と必要により他のプロピレン*

$$150 \geq T_{m1} \geq -1.45 \times C + 123.0 \quad (1)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)

※ ※ (C) 引張弾性率Eが、下記式(2)を満たす

$$-80C + 4000 \geq E \geq -80C + 2800 \quad (2)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)

★ (E) n-デカン可溶分量a(重量%)が下記式(3)

(D) 極限粘度 $[\eta]$ が1~5dl/g

★ を満たす

$$\log(a) \leq 0.46 + 0.13 \times C \quad (3)$$

(式中、Cはプロピレンの含有率：モル%)を満たす☆50☆とが好ましく、さらに

14

*を含有しないポリブテン-1とを、適切な割合で、一軸押出機を用いて熔融ブレンドする。当該ブレンド物を、パイプ成形機にてパイプに成形する。本発明のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物を用いたパイプの好ましい外径と厚みの比は5~20の範囲とする。本発明の樹脂成形体、特にパイプは、本発明の共重合体またはその共重合体を含有する組成物からなるため、以下のような好ましい特性を有するものである。

特性1) 23℃におけるパイプ破壊水圧が、外径と厚みの比が5~20、好ましくは6~18の場合、30kg/cm²G超である。

特性2) 95℃におけるパイプ破壊水圧が、外径と厚みの比が5~20、好ましくは6~18の場合、10kg/cm²G超である。

特性3) 脆化温度が-33℃以下、好ましくは-35℃以下である。

本発明のパイプは、本発明のブテン-プロピレン系共重合体を単独で用いて成形してもよいが、前記特定のブテン-プロピレン系共重合体を含有する組成物を成形することが好ましく、さらに好ましくはプロピレンを含有しないポリブテン-1、さらに好ましくは前述の好ましい触媒を用いて重合したポリブテン-1を全体の樹脂中の30wt%以下混合して用いると、押出成形性が向上する。このような他の樹脂を混合して用いる場合は、樹脂成形体中のブテン-プロピレン系共重合体中のプロピレン含有率が1mol%超10mol%未満となるように混合すると、好ましい。

【0053】このポリブテン-1は、分子量が極限粘度 $[\eta]$ で1~5dl/gであるものが好ましい。さらに、ブテン-プロピレン系共重合体とポリブテン-1を混合して用いる場合、ブテン-プロピレン系共重合体とポリブテン-1の分子量とは、ポリブテン-1の極限粘度 $[\eta]_B$ とブテン-プロピレン系共重合体の極限粘度 $[\eta]_{BP}$ の比 $[\eta]_B / [\eta]_{BP}$ が0.1~1.0、好ましくは0.2~0.9、特に好ましくは0.3~0.8である関係を有することが望ましい。

【0054】また、このような組成物は、組成物全体においても、やはり

(A) プロピレンの含有率が1mol%を超え10mol%未満

(B) 示差走査型熱量計で測定した結晶の融点(Tm)が下記式(1)を満たす

15

(F) 低温脆化温度が -33°C 以下、好ましくは -35°C 以下

(G) M_w/M_n が3~10

を満たすことが好ましい。

【0055】シートの成形方法としては、以下の方法を例示することができる。本発明のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物をT型ダイを装着したシート成形機にて、シートに成形する。シートの肉厚は通常 $0.1\text{mm}\sim 3\text{mm}$ とする。本発明のシートは、耐熱性と柔軟性のバランスに優れ、耐熱止水シート、感電防止用フィルムシートに好適に用いられる。本発明のシートは、本発明のブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物単独でもよいが、例えば、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM) 等の他の樹脂を混合してもよい。EPDMの他に、ブテン-プロピレン系共重合体またはその組成物に混合することのできる柔軟樹脂の具体例として、エチレン-プロピレンランダム共重合体 (EPR)、エチレン-ブテン-1-ランダム共重合体 (EBR)、エチレン-ブテン-1-ジエンランダム共重合体 (EBDM)、スチレン系ブロック共重合体 (SEBS、SBS、SEPS等)、オレフィン系ブロック共重合体 (エチレン-ブチレントリブロック共重合体等) が例示され、通常そのブレンド範囲は $10\sim 50\text{wt}\%$ 、好ましくは $15\sim 45\text{wt}\%$ が好ましい。特に、EPDMを用いる場合は、そのブレンド範囲は $30\text{wt}\%$ 以下が好ましく、該範囲でEPDMを混合して成形したシートは柔軟性が高い。

【0056】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例により、さらに本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例では、本発明のブテン-プロピレン系共重合体、またはブテン-プロピレン系共重合体とポリブテン-1単独重合体を4:1の割合で含有するポリブテン-1樹脂組成物からなるパイプ (但し、比較例7はブテン-エチレン共重合体とブテン単独重合体からなるパイプ) を製造し、その物性を測定した。パイプの製造に用いたブテン-プロピレン系共重合体は、重合反応に使用する有機化合物および触媒を変えて、13種の異なる条件下で生成し、各々を参考例1から13とした。ただし、参考例6はポリブテン-1単独の重合体、参考例13はプロピレンに代えてエチレンおよびブテンからなる共重合体である。各参考例に用いた触媒の調整法、および参考例1にて行ったブテン-プロピレン系共重合体の重合法を以下に示す。また、各参考例において生成された本発明のブテン-プロピレン系共重合体のプロピレン含有量、融点 T_m 、引張弾性率、物性90%到達時間、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n)、パイプ破壊水圧、脆化温度、極限粘度およびn-デカン可溶分量の測定法も併せて以下に示す。

16

【0057】〔固体チタン触媒成分〔A〕の調製〕無水塩化マグネシウム 4.28kg (45モル)、デカン 22.5リットル および2-エチルヘキシルアルコール 21.1リットル (135モル) を、 140°C で5時間加熱反応させ、均一溶液とした。その後、この溶液中に無水フタル酸 1.00kg (6.78モル) を添加し、 130°C でさらに1時間攪拌して混合し、無水フタル酸を均一溶液に溶解させた。

【0058】このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、 -20°C に保持された四塩化チタン 120リットル (1080モル) 中に、2時間にわたって全量を滴下した。滴下後、得られた溶液の温度を4時間かけて 110°C に昇温し、 110°C に達したところでジイソブチルフタレート 3.02リットル (11.3モル) を添加した。さらに2時間、 110°C で攪拌した。2時間の反応終了後、反応混合物から熱時過にて固体部を採取し、この固体部を 165リットル の TiCl_4 に再懸濁させた後、再び 110°C で2時間、加熱反応を行なった。反応終了後、再び反応混合物から熱時過にて固体部を採取し、 110°C のデカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行なって、固体チタン触媒成分〔A〕を得た。

【0059】上記のようにして合成された固体チタン触媒成分〔A〕は、ヘキサンスラリーとして得られた。この触媒の一部を採取して乾燥させた。この乾燥物を分析したところ、得られた固体チタン触媒成分〔A〕の組成は、チタン2.5重量%、塩素58重量%、マグネシウム18重量%およびジイソブチルフタレート13.8重量%であった。

【0060】〔重合法〕内容積 200L の連続式重合反応器に、ヘキサンを毎時 73L 、ブテン-1を毎時 16kg 、プロピレンを毎時 0.07kg 、水素を毎時 10NL 、上記で調製した固体チタン触媒成分〔A〕をチタン原子に換算して毎時 0.38ミリモル 、トリエチルアルミニウムを毎時 38ミリモル およびジシクロペンチルジメトキシシランを毎時 1.3ミリモル 供給しながら、ブテン-1とプロピレンの共重合を行った。この際、重合温度は 57°C 、平均滞留時間は1時間、全圧 $4.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ とした。その結果、毎時 4.8kg のポリマーが得られた。このポリマーに耐熱安定剤を加え、造粒した。上記の重合法および生成したポリマーを参考例1とし、条件を変えて行った重合法および生成したポリマーを参考例2から13とした。なお、参考例6のみはプロピレンを含有しないポリブテン-1単独の重合体である。各参考例において、生成したポリマーの物性を第1表に示す。なお、表中のDはジシクロペンチルジメトキシシランおよびシクロヘキシルメチルジメトキシシランを示す。

【0061】

【表1】

第 1 表

参考例	Ti (mmol/h)	Al (mmol/h)	D (mmol/h)	ブテン-1 (kg/h)	プロピレン (kg/h)	H ₂ (Nl/h)
1	0.38	38	1.3	16	0.07	10
2	0.38	38	1.3	16	0.20	2.5
3	0.38	38	1.3	16	0.24	2.5
4	0.36	36	1.2	16	0.28	2.0
5	0.36	36	1.2	16	0.52	7.8
6*	0.50	20	0.67	17.5	0	100
7	0.42	42	1.4	16	0.04	3.3
8	0.36	36	1.2	16	0.75	7.0
9**	3.0	100	10	16	0.04	1.5
10**	2.0	67	6.7	16	0.06	5.5
11**	2.0	67	6.7	16	0.26	1.0
12**	2.0	67	6.7	16	0.54	5.5
参考例	Ti (mmol/h)	Al (mmol/h)	D (mmol/h)	ブテン-1 (kg/h)	エチレン (kg/h)	H ₂ (Nl/h)
13	0.37	20	0.67	16	0.05	5.0

* 全圧 5.8kg/cm²・G

** 参考例9～12においては、トリエチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウム、ジシクロペンチルジメトキシシランの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用

【0062】

* * 【表2】

第 1 表 (つづき)

	重合温度 (°C)	生成ポリマー量 (kg/h)	プロピレン含量 (mol%)	[η] (dl/g)	Mw/Mn	引張弾性率 (kg/cm ²)	
						23°C	95°C
1	57	4.8	1.9	2.1	4.6	3010	1230
2	57	4.6	3.1	3.0	5.1	2900	1180
3	57	4.3	3.5	2.7	4.9	2850	1150
4	57	3.8	4.0	3.1	4.7	2810	1140
5	57	4.0	7.6	2.2	4.4	2500	950
6*	60	8.0	0	1.2	4.3	4900	2200
7	57	3.7	0.9	3.2	4.8	3490	1350
8	57	3.7	13.5	2.2	5.3	2000	500
9**	60	9.0	0.9	2.8	4.4	2570	960
10**	60	7.2	1.6	2.2	4.3	2300	800
11**	60	6.2	3.8	3.0	4.8	2130	650
12**	60	6.7	7.9	2.1	4.3	1790	400
参考例	重合温度 (°C)	生成ポリマー量 (kg/h)	エチレン含量 (mol%)	[η] (dl/g)	Mw/Mn	—	—
13	60	3.4	2.3	2.8	4.9	2850	1050

* 全圧 5.8 kg/cm²・G

** 参考例9～12においては、トリエチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウム、ジシクロペンチルジメトキシシランの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用

【0063】以下に、ブテン-プロピレン系共重合体の物性の測定法を示す。

1) ブテン-プロピレン系共重合体のプロピレン含有量測定には超伝導型NMR (日本電子製、GSH-270)を使用した。各参考例のブテン-プロピレン系共重合体または重合体30～50mgをサンプルとして、ヘキサクロブタジエン0.5ccに溶解し、測定温度を115～120℃、測定範囲を180 ppm、積算回数を500～10000、パルス間隔を4.5～5 sec、パルス※50

※幅45°の条件において測定する。

【0064】2) 融点T_m

各参考例のブテン-プロピレン系共重合体または重合体を、厚さ0.1mmの金枠を用い、50μmのポリエステルシート、100μmのアルミ板、1mmの鉄板で挟み、190℃で5分間保持後、50kg/cm²で空気抜きし、さらに50kg/cm²で5分間保持した。次に、20℃に水冷されている冷却プレスによって50kg/cm²で5分間冷却して得られた板状シートを得

た。その後、7日間室温で放置したものを4～5mg、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-2型）のサンプルパンに入れ、20℃から10℃/minのスピードで200℃まで昇温する。昇温時の融解ピークの頂点の温度を T_m とする。

【0065】3）引張弾性率

測定には、インストロン社製の万能試験機ASTM IV号とJIS K 71132号を使用した。各参考例のブテンープロピレン系共重合体または重合体を、厚さ2mmの金棒を用いた以外は、融点の測定において作成した厚さ2mmの板状シートを作成し、7日間経過したものを測定用試料として使用した。引張スピードを50mm/minとして、引張比例限度内における引張応力と該引張応力に対応する伸びを測定し、その比を求めた。なお、各装置のチャック間の距離は、ASTM IV号は64mm、JIS K 71132号は80mmとした。なお、95℃における引張弾性率は、使用条件での硬さを示し、耐熱性の尺度となる。

【0066】4）物性90%到達時間の測定

引張弾性率の測定に際して作成した測定用試料について、成形後、2時間、4時間、6時間、8時間、16時間、24時間の経過後、引き続いてさらに24時間毎に23℃での引張弾性率を測定した。横軸に経過時間、縦軸に7日後の測定用試料の引張弾性率の測定値を100%としたときの、各時間経過後における引張弾性率の測定値の割合(%)をプロットし、測定値が90%を超えた経過時間におけるプロットと、その1つ前の経過時間におけるプロットとを、図上で直線で結び、この直線上で引張弾性率が90%であるときの経過時間を、図から読み取り、物性90%到達時間とした。

【0067】5） M_w/M_n

i) 分子量が知られている標準ポリスチレン（単分散ポリスチレン、東洋曹達社製）を用いて、ポリスチレンの分子量 M に対応するGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）のカウントを測定する。そして、分子量 M と $E V$ （Elution Volume：溶出体積）の校正曲線を作製する。

ii) GPCにより、測定試料のゲルパーミエーションクロマトグラムを測定し、上記(i)で作製した校正曲線を利用して、次の一般式で与えられる数平均分子量($M_n = \sum M_i^2 N_i / \sum N_i$)および重量平均分子量($M_w = \sum M_i^3 N_i / \sum M_i N_i$)を計算し、 M_w/M_n を決定する。

【0068】6）脆化温度

測定には、東洋精機製、脆化温度試験機を使用した。タテ×ヨコ×厚＝(38±2)×(6±2)×(2または3)mmの試験片を複数個、試験機に固定し、1.97±0.15m/secの速度で試験片の50%の個数が破壊する温度を求める。

【0069】7）極限粘度

極限粘度 $[\eta]$ はデカリン溶媒中、135℃で測定し

た。

【0070】以下に、ブテンープロピレン系共重合体またはその組成物を含有する樹脂成形体、特にパイプの物性の測定法を示す。

7) パイプ破壊水圧

測定には、九喜ポンプ製、水圧破壊試験機を使用した。内径13mm、肉厚2mm、長さ1mのパイプ（成形後室温で7日間静置後）を水圧破壊用治具に取付け、水温23℃の水槽中に、1.5時間以上状態調節を行う。その後、ポンプを運転し、水を流した状態でパイプ内の空気抜きを行い、水漏れが無いことを確認した後、試験流量550cc/minでパイプに水圧をかけ破壊時の圧力を求める。

【0071】8) n -デカン可溶分量

n -デカン100mlにBHT100mgを溶解させ、110℃に昇温する。次に、重合体試料約1gを入れ、約30分間攪拌する。重合体試料が完全に溶解したことを確認した後、氷水浴中で攪拌しながら約10分間冷却する。約3℃で12時間放置した後、沈澱物を分別し、全溶液を150℃、60mmHg、窒素雰囲気乾燥器で乾燥して、溶媒の全量を除去する。残留分を n -デカン可溶分量として重量を測定し、最初に溶解した重合体試料の全重量に対する重量%を求め、 n -可溶分量とする。

【0072】以下の実施例および比較例において、前記参考例に示した重合体を用いてパイプを成形し物性を評価した。なお、実施例および比較例における成形方法は以下の通りである。

（実施例1）参考例1の重合体と参考例6のポリブテンー1を4対1の割合で、40mmφ軸押出機を用いて耐熱安定剤を加え溶融ブレンドした。当該ブレンド物を、設定温度180℃、冷却水温度11℃、成形速度15m/分の条件下で、90mmφパイプ成形機にて、内径13mm、肉厚2mmのパイプに生成した。

（実施例2）参考例2の重合体と、参考例6のポリブテンー1を4対1の割合で溶融した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

（実施例3）参考例3の重合体と、参考例6のポリブテンー1を4対1の割合で溶融した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

（実施例4）参考例4の重合体と、参考例6のポリブテンー1を4対1の割合で溶融した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

（実施例5）参考例5の重合体と、参考例6のポリブテンー1を4対1の割合で溶融した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

（比較例1）参考例7の重合体と、参考例6のポリブテンー1を4対1の割合で溶融した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

（比較例2）参考例8の重合体と、参考例6のポリブテ

21

ン-1を4対1の割合で溶解した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

(比較例3) 参考例9の重合体と、参考例6のポリブテン-1を4対1の割合で溶解した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

(比較例4) 参考例10の重合体と、参考例6のポリブテン-1を4対1の割合で溶解した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

(比較例5) 参考例11の重合体と、参考例6のポリブテン-1を4対1の割合で溶解した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

22

* (比較例6) 参考例12の重合体と、参考例6のポリブテン-1を4対1の割合で溶解した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

(比較例7) 参考例13の重合体と、参考例6のポリブテン-1を4対1の割合で溶解した以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。

上記実施例および比較例のパイプの物性を、第2表に示す。

【0073】

10 【表3】

*
第2表

	プロピレン 含量、C mol%	[η] dl/g	\bar{M}_w/\bar{M}_n	D S C 融 点		引張弾性率 (kg/cm ²)		n-デカン 可溶分量 (重量%)
				T _m , ℃	T _m , ℃	2 3℃	9 5℃	
実験例 1	1.5	1.9	5.8	124.7	112.7	3110	1300	4.2
実験例 2	2.5	2.6	6.9	122.6	111.0	3050	1250	5.0
実験例 3	2.8	2.4	7.2	122.3	110.6	2980	1200	5.1
実験例 4	3.2	2.7	6.9	121.7	110.1	2950	1200	6.4
実験例 5	6.1	2.0	5.9	117.3	105.5	2750	1100	15.0
実験例 6	0.8	2.8	6.8	125.9	113.8	3620	1400	3.2
実験例 7	10.8	2.0	7.2	110.0	98.4	2350	1000	43.8
実験例 8	0.7	2.5	7.5	120.3	110.2	2600	1000	4.0
実験例 9	1.3	2.0	5.9	119.5	109.5	2350	800	4.7
実験例 10	3.0	2.6	6.5	116.3	105.7	2220	700	9.8
実験例 11	6.3	1.9	5.0	111.7	101.8	2010	500	25.5
	エチレン含量							
実験例 12	1.8	2.5	6.2	115.0	100.1	3050	1150	15.0

【0074】

第 2 表 (つづき)

	パイプ破壊水圧		臨化温度 ℃	物性90% 到達時間 hr
	P at 23℃ kg/cm ²	Pt at 95℃ kg/cm ²		
実施例 1	43	17	-35	40
実施例 2	41	15	-37	34
実施例 3	40	14	-37	28
実施例 4	40	13	-38	24
実施例 5	37	12	-39	15
比較例 1	44	19	-30	52
比較例 2	29	4	-41	10
比較例 3	34	10	-25	58
比較例 4	30	8	-27	48
比較例 5	29	7	-29	33
比較例 6	25	3	-31	18
比較例 7	34	9	-37	63

【0075】以下の実施例および比較例において、前記参考例に示した重合体またはその組成物を用いてシートを成形し物性を評価した。なお、実施例および比較例における成形法は、以下のとおりである。

(実施例6) 参考例1の重合体またはその組成物をダイ幅450mm、リップ開度1.8mmのT型ダイを装着した60mmφシート成形機にて、引取り速度を1m/minとして肉厚2mmのシートに成形した。

(実施例14) 参考例2の重合体またはその組成物を使用した以外は実施例1と同様とした。

(実施例15~17) 実施例15~17はおの参考例3~5の重合体またはその組成物を使用した以外は実施例1と同様とした。

*

* (比較例8~13) 比較例8~13はおの参考例7~12の重合体またはその組成物を使用した以外は実施例1と同様とした。

(比較例14) EPDM (三井EPT 3072EP、100℃におけるムーニー粘度74、エチレン含量78mol%、ジエン含量6.2wt%) 40部と参考例4の重合体またはその組成物60部をブレンドし、実施例1と同様にシートを成形し、物性を評価した。結果を第3表に示す。なお、シート引張弾性率は、シート成形時から7日経過後に測定された値である。

【0076】

【表4】

第 3 表

	プロピレン 含量、C mol%	〔 η 〕 dl/g	Mw/Mn	DSC融点 T _m ℃	引張弾性率(kg/cm ²)		n-デカン 可溶分量 (重量%)
					23℃	95℃	
実験例13	1.9	2.1	4.8	123.6	3010	1230	4.7
実験例14	3.1	3.0	5.1	122.2	2900	1180	6.4
実験例15	3.5	2.7	4.9	121.5	2850	1150	7.0
実験例16	4.0	3.1	4.7	120.7	2810	1140	7.7
実験例17	7.6	2.2	4.4	115.5	2500	950	23.9
実験例18	0.9	3.2	4.8	125.2	3490	1350	3.1
実験例19	13.5	2.2	5.3	106.5	2000	500	50.0
実験例20	0.9	2.8	4.4	120.1	2570	960	4.5
実験例21	1.6	2.2	4.3	118.9	2300	800	4.8
実験例22	3.8	3.0	4.8	114.4	2130	650	13.2
実験例23	7.9	2.1	4.3	109.4	1790	400	37.2
実験例24	—	—	—	120.4	1000	350	—

【0077】

第 3 表 (つづき)

	脆化温度 ℃	原 料	物性90% 到達時間 hr
実施例6	-35	参考例1	37
実施例7	-36	参考例2	25
実施例8	-37	参考例3	21
実施例9	-39	参考例4	19
実施例10	-39	参考例5	13
比較例8	-30	参考例7	52
比較例9	-40	参考例8	9
比較例10	-25	参考例9	55
比較例11	-26	参考例10	40
比較例12	-29	参考例11	22
比較例13	-31	参考例12	12
比較例14	≤-50	参考例14	20

【0078】

40*できるものである。

【発明の効果】本発明のブテン-プロピレン系共重合体またはその共重合体を含む組成物は、耐圧性、耐熱性、および成形後の取扱い易さに優れ、さらに適度な剛性と低温特性、および埃付着性に優れる成形品を得ることが*

【0079】また、本発明の樹脂成形体は、耐圧性、耐熱性、さらに適度な剛性と低温特性、および埃付着性に優れるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 23/20識別記号
LCN

庁内整理番号

FI
C08L 23/20技術表示箇所
LCN

PAT-NO: JP409302038A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09302038 A

TITLE: BUTENE/PROPYLENE COPOLYMER AND
POLYBUTENE-1 RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: November 25, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAMIYAMA, MASAKI

TOKUI, SHIN

TSUTSUI, TOSHIYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUI PETROCHEM IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09059406

APPL-DATE: March 13, 1997

INT-CL (IPC): C08F210/08, C08J005/00 , C08J005/18 ,
C08L023/20 , C08L023/20
 , C08L023/20

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in pressure resistance and heat resistance by specifying the propylene content, the crystalline melting point, the tensile modulus, the intrinsic viscosity and the content of n-decane solubles and to obtain a molding excellent in handleability, rigidity, low-temperature properties, etc.

SOLUTION: A solid titanium catalyst component is mixed

with an organoaluminum compound catalyst component and optionally an organosilicon compound catalyst. An olefin and the catalyst components are added to an inert hydrocarbon solvent, the olefin is prepolymerized under gentle conditions and then subjected to the main polymerization to obtain a butene/propylene copolymer having a propylene content of above 1mol% to below 10mol%, a crystalline melting point ($T_m > 1^\circ\text{C}$) satisfying formula I (wherein C is the propylene content (mol%)) as measured differential scanning calorimetry, a tensile modulus E satisfying formula II (C is as defined in formula I), an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1-5dl/g, a content a (wt.%) of n-decane solubles satisfying formula III (wherein C is as defined in formula I) and a low-temperature embrittlement temperature of -33°C or below and an M_w/M_n ratio of 3-10.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO